# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-242891

(43) Date of publication of application: 21.09.1993

(51)Int.CI.

HO1M 4/58 HO1M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number: 04-300153

(71)Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

10.11.1992

(72)Inventor: NOMA TOSHIYUKI

KUROKAWA HIROSHI **UEHARA MAYUMI** 

**NISHIO KOJI** 

SAITO TOSHIHIKO

(30)Priority

Priority number: 03296114

Priority date: 13.11.1991

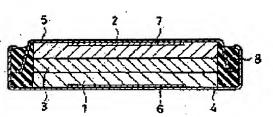
Priority country: JP

#### (54) NON-AQUEOUS BATTERY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a non-aqueous battery where an electric discharging capacity can be remarkably increased and thermal stability can be improved by reducing a change of crystal structure.

CONSTITUTION: In a non-aqueous battery provided with a negative electrode 2 and a positive electrode 1 each made of a material capable of storing and discharging lithium metal or lithium, an active material for the positive electrode 1 is LiaMbNicCodOe (wherein M represents at least one kind of metal selected from a group consisting of Al, Mn, Sn, In, Fe, V, Cu, Mg, Ti, Zn and Mo;  $0 \le a \le 1.3$ ,  $0.02 \le b \le 0.5$ ,  $0.02 \le d/c + d \le 0.9$ ,  $1.8 \le c \le 2.2$ ; and b+c+d=1).



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Searching 170

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3244314

[Date of registration]

26.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 特 許 公 報 (B2)

# (11)特許番号 特許第3244314号 (P3244314)

(45)発行日	平成14年1月7日(2002.1.7)
	SAMPLET I

(24) 登録日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(45)発行[	3 平成14	年1月1日(2002:111)		
(51) Int Cl.' H 0 1 M	4/58 4/02 10/40	設別記号	FI H01M 4/58 4/02 C 10/40 Z	

請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 (22)出顧日 (65)公開番号 (43)公開日 審查請求日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特顏平4-300153  平成4年11月10日(1992.11.10)  特開平5-242891  平成5年9月21日(1993.9.21)  平成10年8月28日(1998.8.28)  特顏平3-296114  平成3年11月13日(1991.11.13)  日本(JP)	(72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 能間 俊之 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機 株式会社内 黒河 宏史 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機 株式会社内 上原 真弓 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機 株式会社内
	· ·	(74)代理人	株式会社内 100090446 弁理士 中島 可朗
		審査官	高木 正博
			最終頁に続く
:			

#### 非水系電池 (54) 【発明の名称】

# (57)【特許請求の範囲】

【 請求項1 】 リチウム金属或いはリチウムを吸蔵放出 可能な材料から成る負極と、正極とを有する非水系電池 において、

上記正板の活物質として、Li。M。Ni。Co。O.(M LAI Mn Sn In Fe Cu Me Ti Zn Moから成る群から選択される少なくとも一種の 金属であり、且つ0<a<1.3、0.02≦b≦0.5、0.02≦d/c +d≦0.9、1.8<e<2.2の範囲であって、更にb+c+d=1で あり<u>0.34<cである</u>)を用いることを特徴とする非水 系電池。

【 請求項2 】 前記Li。M。Ni。Co。O。で示さ れる正極活物質のMが、Cu及びFeから成る群から選 択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする 請求項1 記載の非水系電池。

## 【発明の詳細な説明】

## [00011

【 産業上の利用分野】本発明は、リチウム、リチウム合 金或いはリチウムー炭素材を用いる負極と、正極とを備 えた非水系二次電池に関し、特に正極の改良に関するも のである。

#### [0002]

[ 従来の技術] この種の二次電池としては、竜圧が高 く、しかも高容量であることが要求される。このような ことを考慮して、Mo Os、V 2Os、リ チウムーマン ガン系複合酸化物、Mo S z、Li Co Oz、或いはL i Ni Oz等の正極活物質が提案されており、一部は実 用化されている。

【0003】しかしながら、上記Li CoOz等を正極 活物質として用いた場合には、充放電時に結晶構造が大 きく 変化することにより 、結晶構造が少しずつ破壊さ れ、この結果放電容量が小さくなるという 課題を有して いた。

#### [0004]

【 発明が解決しようとする課題】そこで、Li Co Oz とLi Ni Ozとを改良したLi Ni .Co 1.Ozを 正極活物質として用いるような電池が提案されている が、やはり充放電時に結晶構造が変化するため、放電容 量が小さくなる。加えて、上記Li CoO;等は、充電 後の電解液の存在下において、熱的な安定性が低くなる という課題を有していた。

【0005】本発明は係る現状を考慮してなされたもの であって、結晶構造の変化を低減して、放電容量を飛躍 的に増大させることができ、しかも熟的な安定性を向上 させることができる非水系電池の提供を目的としてい る。

### [0006]

【 課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成 するために、リチウム金属或いはリチウムを吸蔵放出可 能な材料から成る負極と、正極とを有する非水系電池に おいて、上記正極の活物質として、Li MaNi Coa O. ( Mital Mn Sn In Fe Cu M g. Ti. 7 n. Mo.から成る群から選択される少なく とも一種の金属であり、且つ0<a<1.3、0.02≦b≦0. 5、0.02≦d/c+d≦0.9、1.8<e<2.2の範囲であって、更 にb+c+d=1であり、0.34<cである) を用いることを特徴 とする。

【0007】また、前記Li。M。Ni。Co。O。で 示される正極活物質のMが、Cu 及びFe から成る群か ら選択される少なくとも一種の金属であることを特徴と

#### [8000]

【作用】上記構成の如く、Li。Ni。Co。O。に他 の金属Mを添加したものを正極活物質として用いれば、 理由は定かではないが、 充電時にLi が抽出されても 結 晶構造が比較的安定となる。したがって、充放電を繰り 返し行っても 結晶構造が崩壊せず、可逆的な充放電が可 能となる。

【0009】また、正極活物質のMを、C u 及びF e か ら成る群から選択される少なくとも一種の金属で構成し た場合には、充電後における電解液の存在下において、 熱的な安定性を飛躍的に向上させることができる。

## [0010]

#### 【 実施例】

[ 第1 実施例] 本発明の第1 実施例を図1 〜図3 に基づ いて、以下に説明する。

[ 実施例] 図1 は本発明の一実施例に係る偏平型非水系 二次電池の断面図であり、リチウムから成る負極2 は負 極集電体7 の内面に圧着されており、この負極集電体7 はフェライト 系ステンレス銅(SUS430) からなる 負極缶5 の内底面に固着されている。上記負極缶5 の周 端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8 の内部に固定 されており、艳緑パッキング8の外周にはステンレスか ら成る正極缶4 が固定されている。この正極缶4 の内底 面には正極集電体6 が固定されており、この正極集電体 6 の内面にはLi Mn a, Ni assCo assOzを活物 質とする正極1 が固定されている。この正極1 と前記負 極2 との間には、ポリプロピレン製微多孔性膜より成り 電解液が含浸されたセパレータ3 が介挿されている。上 記電解液には、プロピレンカーボネート とジメト キシエ タンとの等体積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1 モル /1 の割合で溶解させたものを用いている。尚、電池寸 法は、直径2 4.0 mm, 厚み3.0 mmである。 【 0011】ここで、上記正極1 を、以下のようにして 作製した。先ず、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(炭酸リチウム)とMn CO<sub>3</sub>( 炭酸マンガン) とNi CO<sub>3</sub>( 炭酸ニッケル) とCoCOs( 炭酸コパルト) とを、Li とMnとNi とCoとのモル比が1:0.1:0.45:0.45と なるように乳鉢で混合した後、この混合物を空気中で8 50℃で20時間熱処理して、Li Mn a.1Ni a.4℃ o ₀₄sO₂から成る正極活物質を作製する。次に、この 正極活物質粉末と、導電剤としてのアセチレンブラック と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、重量比で9 0:6:4の比率で混合して正極合剤を作製した後、こ の正極合剤を2トン/c m²で直径20 mmに加圧成型 し、更に250℃で熱処理することにより作製した。 【0012】一方、負極2 は、所定厚みのリチウム 板を 直径20mmに打ち抜くことにより 作製した。このよう にして作製した電池を、以下(A)電池と称する。 【比較例】Mn CO;を添加せず、且つLi とNi とC oとのモル比が1:0.5:0.5となるように、Li 2CO2とNi CO2とCoCO2とを混合する他は、

上記実施例と同様にして電池を作製した。 【0013】このようにして作製した電池を、以下

(X) 電池と称する。 ( 実験1 ) 本発明の( A ) 電池と、比較例の( X ) 電池 とにおける放電容量を調べたので、その結果を表1 に示 す。尚、充放電条件は、充電電流1 mAで充電終止電圧 4.3Vまで売電した後、放電電流3 mAで放電終止電 圧3.0 Vまで放電するという 条件である。

#### [0014]

#### 【表1】

電池	放電容量 (mAh )
A	170
Х	1 5 9

【 0015】 上記表1 より 明らかなよう に、本発明の (A) 電池は比較例の(X) 電池に比べて放電容量が増 大していることが認められる。
[実験2] Li to Ni c Co c O 20 (正極活物質)
のd / c + d の値を変化させた電池[即ち、上記比較例の(X) 電池と類似の電池]、及びLi to Mn to N
i c Co c O 20 (正極活物質)のd'/c'+d'の
値を変化させた電池[即ち、上記本発明の(A) 電池と類似の電池であって、c'=0.9 xc、d'=0.9

類似の電池であって、c'=0.9 ×c、d'=0.9 ×d で表される) における放電容量を調べたので、その 結果を図2 に示す。尚、実験条件は、上記実験1 と同様の条件である。

【 0016】図2から明らかなように、c(c')、d(d')が何れの値の場合であっても、Mnを添加した 電池の方がMnを添加しない電池より放電容量が大きく なっていることが認められる。特に、d/c+dの値が、0.02~0.9の間で、放電容量が大きくなって いることが認められる。

[実験3] Mnの添加量を変化(LiuMn.Ni osuzCoosuzOzuにおいてxを変化)させた 場合の、放電容量の比較を行ったので、その結果を図3 に示す。尚、実験条件は、上記実験1と同様の条件である。

【 0 0 1 7 】図3 から明らかなように、Mn の添加する 割合がモル比で、0 . 0 2 から0 . 5 の間( 即ち、L i 10 Mn \*Ni 0547C0 0542O20という組成

で0.02≦x≦0.5の範囲)で放電容量が大きくなっていることが認められ、特に0.02から0.2の間で放電容量が飛躍的に増大していることが認められる。 [0018] したがって、Mnの添加する割合はモル比で、0.02から0.5の間であることが必要であり、特に0.02から0.2の間であることが望ましい。 [第2実施例]

(実施例) Li 2CO2とCuOとNi CO2とCoCO2とを、LiとCuとNi とCoとのモル比が1:
 0.1:0.45:0.45となるように乳鉢で混合した後、この混合物を空気中で850℃で20時間熱処理して、Li 10Mn 01Ni 045Co 045O20から成る正極活物質を作製する。そして、この正極活物質を用いる他は、前記第1実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

- 【0019】このようにして作製した電池を、以下 (B) 電池と称する。

[実験1]上記本発明の(B) 電池と、前記第1 実施例に示す比較例の(X) 電池とにおける放電容量を調べたので、その結果を表2に示す。尚、充放電条件は、前記第1 実施例の実験1 と同様の条件である。

[0020]

【 表2 】

電池	放電容量 (mAh )
В	173
X	1 5 9

【 0021】上記表2より明らかなように、本発明の (B) 電池は比較例の(X) 電池に比べて放電容量が増 大していることが認められる。

[実験2] Li いNi 。Co 。Oza(正極活物質)のd / c + d の値を変化させた電池[即ち、上記比較例の(X) 電池と類似の電池]、及びLi いCu e、Ni ・Co 。Oza(正極活物質)のd'/c'+d'の値を変化させた電池[即ち、上記本発明の(B) 電池と類似の電池であって、c'=0.9×c、d'=0.9×dで表される]における放電容量を調べたので、その結果を図4に示す。尚、実験条件は、前記第1実施例の実験1と同様の条件である。

[0022] 図4 から明らかなように、c(c')、d(d')が何れの値の場合であっても、Cu を添加した電池の方がCu を添加しない電池より放電容量が大きくなっていることが認められる。特に、d/c+d の値が、0.02~0.9 の間で、放電容量が大きくなっていることが認められる。

[実験3] Cuの添加量を変化(Li 1.0 Cu.Ni 0.5.17 Co.0.5.17 O 2.0 においてx を変化) させた 場合の、放電容量の比較を行ったので、その結果を図5 に示す。尚、実験条件は、前記第1 実施例の実験1 と同 様の条件である。

【 0 0 2 3 】図5 から明らかなように、C u の添加する 割合がモル比で、0 . 0 2 から0 . 5 の間( 即ち、L i 1.oCu .Ni osu2Co osu2O2oという組成

で0.02 ≦x ≦0.5 の範囲) で放電容量が大きくなっていることが認められ、特に0.02から0.2 の間で放電容量が飛躍的に増大していることが認められる。 [0024] したがって、Cuの添加する割合はモル比で、0.02から0.5 の間であることが必要であり、特に0.02から0.2 の間であることが望ましい。 [第3 実施例]

( 実施例) Li 2CO2とFe OOHとNi CO3とC
 o CO3とを、Li とFe とNi とCoとのモル比が
 1:0.1:0.45:0.45となるように乳鉢で混合した後、この混合物を空気中で850℃で20時間熱処理して、Li 1.0Fe o.1Ni o.15Co o.15O2.0から成る正極活物質を作製する。そして、この正極活物質を用いる他は、前記第1実施例の実施例と同様にして電池を作製した。

[0025]このようにして作製した電池を、以下(C)電池と称する。

[ 実験1] 上記本発明の( C) 電池と、前記第1 実施例

に示す比較例の(X) 電池とにおける放電容量を調べたので、その結果を表3に示す。尚、完放電条件は、前記第1 実施例の実験1 と同様の条件である。

#### [0026]

#### 【 表3 】

電池	放電容量	(mAh )
С	1	7 5
Х	1	5 9

【0027】上記表3より明らかなように、本発明の (C) 電池は比較例の(X) 電池に比べて放電容量が増 大していることが認められる。

[実験2] Li 1aNi cCo dO 20 ( 正極活物質) のd / c + d の値を変化させた電池 [ 即ち、上記比較例の( X ) 電池と類似の電池 ]、及びLi 1aFe a.1 Ni cCo cO 20 ( 正極活物質) のd ' / c ' + d ' の値を変化させた電池 [ 即ち、上記本発明の( C ) 電池と類似の電池であって、c ' = 0 . 9 × c 、d ' = 0 . 9 × d で表される ] における放電容量を調べたので、その結果を図6 に示す。尚、実験条件は、前記第1 実施例の実験1 と同様の条件である。

【 0028 】図6 から明らかなように、c (c)、d (d) が何れの値の場合であっても、Fe を添加した電池の方がFe を添加しない電池より放電容量が大きくなっていることが認められる。特に、d/c+dの値が、 $0.02\sim0.9$  の間で、放電容量が大きくなっていることが認められる。

[実験3] Feの添加量を変化(LinFenNinsuzConsuzOnにおいてxを変化)させた場合の、放電容量の比較を行ったので、その結果を図7に示す。尚、実験条件は、前記第1実施例の実験1と同様の条件である。

【 0 0 2 9 】 図7 から明らかなように、F e の添加する 割合がモル比で、0 . 0 2 から0 . 5 の間( 即ち、L i 1.oF e xNi osx2C o osx2O 20という組成

で0.02≦x≦0.5の範囲)で放電容量が大きくなっていることが認められ、特に0.02から0.2の間で放電容量が飛躍的に増大していることが認められる。 [0030]したがって、Feの添加する割合はモル比で、0.02から0.5の間であることが必要であり、特に0.02から0.2の間であることが望ましい。また、添加金属としてAl Sn In Me Ti Zn 及びMoを添加した場合にも上記と同様の効果を有することを実験により確認している。そして、これらの場合にも、添加割合は上記実験3と同様、0.02から0.5の間であることが望ましいことも確認している。

#### [実験4]

Li 1.0 Mo. Ni Co O 2.0 (Mとして、Ee. C.

11. Mn. Al. Sn. In. Mg. Ti. 7n. Mn.
を使用)及びLi 1.0 Ni Co O 2.0 から成る正極活物質(但し、d/c+dを変化)の熱的な安定性を調べるために、これらの正極活物質を用いた正極を充電し、この充電した正極と電解液とを加熱し、発熱反応を生じる温度を熱分析により測定したので、その結果を図8に示す。
[0031]図8から明らかなように、本発明の電池に用いる正極活物質(Li 1.0 Mo. Ni Co O 2.0 )は比較例の電池に用いる正極活物質(Li 1.0 Ni Co O 2.0 )より熱的な安定性に優れ、特にMとしてCu 或いはFe を用いた正極活物質においては、熱的な安定性が飛躍的に向上していることが認められる

#### [その他の事項]

①上記実施例においては、リチウム化合物及びコバルト化合物として各々炭酸リチウム、炭酸コバルトを用いたが、これらに限定するものではなく、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸コバルト、炭酸コバルト 朝いはシュウ酸コバルト 等或いはその他の酸化物、炭酸塩、水酸化物を用いることが可能である。また、ニッケル化合物及びその他の添加金属についても同様である。

②本発明は、実施例で示した非水電解液を用いる二次電池に限定するものではなく、固体電解質を用いる非水系二次電池にも適用できことは勿論である。また、非水電解液や固体電解質を用いる非水系一次電池にも適用することが可能である。

③上記実施例では、Li . $M_0Ni$  。Co 。O .Ci たい Ca = 1 . 0 としているが、O < a < 1 . 3 であれば、 上記と同様の効果を有することを実験により確認している。また、E = 2 としているが、E 1 . 8 < E < 2 . 2 であれば、上記と同様の効果を有することを実験により確認している。

④上記実施例では、Li 1.0 Mo.1 Ni 0.45 Co 0.45 O 2.0 を作成する際の熱処理温度を850 ℃としているが、500~1000℃であれば、同様の構成のLi 1.0 Mo.1 Ni 0.45 Co 0.45 O 2.0 を作成することができることを実験により確認している。

## [0032]

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、結晶構造が安定するので、非水系一次電池, 非水系二次電池の放電容量を高めることができ、且つ充放電を繰り返し行っても結晶構造が崩壊しないので、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができるという優れた効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

[図1]本発明の一実施例に係る偏平型非水系二次電池の断面図である。

【 図2】 Mn を添加した電池と Mn を添加しない電池と

において、Ni とCoとの混合比率を変化させた場合の 放電容量を示すグラフである。

[ 図3 ] Mn の添加量と放電容量との関係を示すグラフである。

[図4] Cuを添加した電池とCuを添加しない電池とにおいて、NiとCoとの混合比率を変化させた場合の放電容量を示すグラフである。

[図5] Cu の添加量と放電容量との関係を示すグラフである。

[図6] Feを添加した電池とFeを添加しない電池とにおいて、NiとCoとの混合比率を変化させた場合の

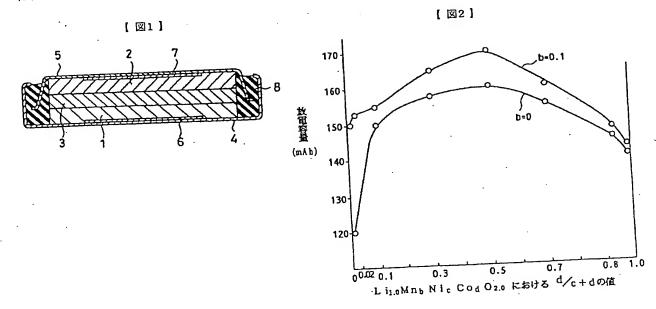
放電容量を示すグラフである。

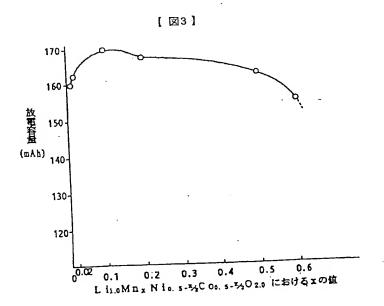
[ 図7] Fe の添加量と放電容量との関係を示すグラフである。

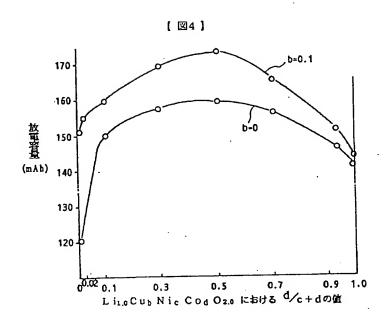
【 図8 】 M( <u>Fe Cn Mn Al Sn In M</u> <u>e Ti Zn Mo を使用</u>) を添加した電池とMを添加しない電池とにおいて、Ni とCo との混合比率を変化させた場合の反応温度を示すグラフである。

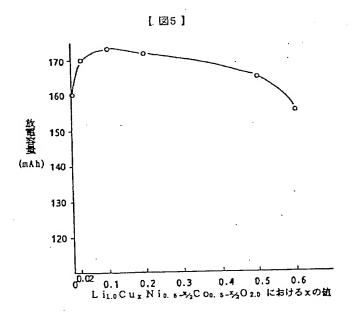
## 【符号の説明】

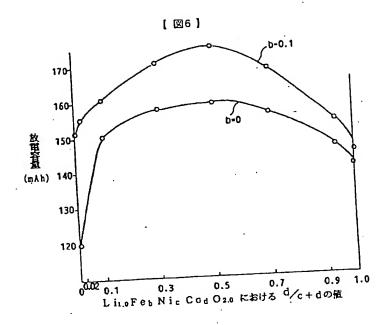
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

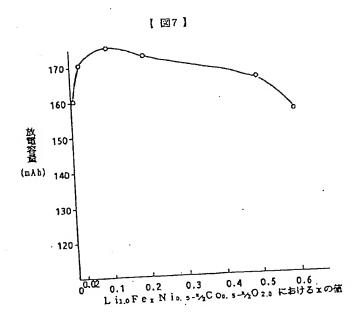




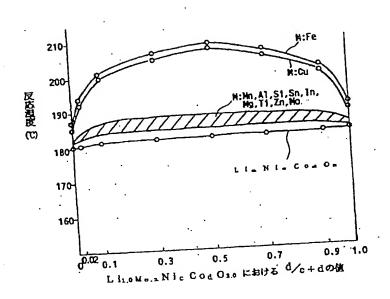












# フロント ページの続き

(72)発明者 西尾 晃治 守口市京阪本通2 丁目18番地 三洋電機 株式会社内

(72)発明者 齊藤 俊彦 守口市京阪本通2 丁目18番地 三洋電機 株式会社内 (56)参考文献 特開 平4 -328260(J P, A) 特開 平4 -106875(J P, A) 特開 昭63-121258(J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.', DB名) H01M 4/36-4/62 H01M 10/40